

氏名	妹 尾 政 宣
学 位 の 種 類	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第3744号
学位授与年月日	平成12年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当者
学 位 論 文 名	Studies of Polymer Design by Polymerizations of Macromonomers with Transition Metal Catalysts (遷移金属触媒を用いたマクロモノマーの重合による高分子設計に関する研究)
論文審査委員	主 査 教 授 山田文一郎 副主査 教 授 三浦 洋三 副主査 教 授 小澤 文幸 副主査 助教授 圓藤紀代司

論 文 内 容 の 要 旨

高分子合成において、一次構造の制御は高次構造構築に大きな影響を与えるため重要であり、リビング重合や立体規則性重合などの手法を用いて研究されている。このような構造制御において、末端に重合性官能基を有するマクロモノマーを用いる方法も重要な手法となる。一方、メタロセン触媒のような可溶性遷移金属触媒は配位子の設計により高度に立体規制されたポリマーを合成することができるが、マクロモノマーをこのような触媒による重合に用いた研究はほとんどない。

本論文では、可溶性遷移金属触媒を用いたマクロモノマーの重合ならびに共重合による新規な構造を有する高分子の合成について研究した結果をまとめた。

第1章および2章では、リビング重合法で合成したポリイソプレンマクロモノマーをメタロセン触媒によりスチレンと共重合し、高いシンジオタクチック立体規則性の主鎖を有するグラフト共重合体の合成を行った。その結果、グラフト鎖の数はポリイソプレンマクロモノマーとスチレンの仕込み組成比により制御可能であることを明らかにした。第3章および4章では、ポリスチレンマクロモノマーを合成し、トリクロロ (η^5 -シクロペンタジエニル) チタニウム (III) -メチルアルミノキサラン (CpTiCl_3 -MAO) 触媒を用いてスチレンとの共重合を行ない、主鎖と側鎖で立体規則性のみが異なるポリスチレングラフト共重合体を合成した。得られたポリマーの示差走査熱量測定の結果から、主鎖との相溶性に起因してグラフト鎖の導入によりポリマーの結晶性が著しく減少することを見出した。第5章では、ビス (アセチルアセトナト) ニッケル (II) -MAO触媒を用いて上記のマクロモノマーとスチレンの共重合を行ない、高イソタクチック立体規則性の主鎖を有するグラフト共重合体を得られることを確かめた。第6章では、 CpTiCl_3 -MAO触媒によるマクロモノマーの単独重合により、主鎖が高いシンジオタクチック立体規則性を有し、しかも主鎖の繰り返し単位が必ず一本の分岐鎖を有するくし状ポリマーを合成できることを示した。第7章では、シンジオタクチックグラフト共重合体のX線構造解析から、グラフト鎖の種類および含量が結晶構造に著しく影響することを見出した。第8章では、ポリイソプレンマクロモノマーとエチレンおよびプロピレンとの三元共重合体の合成ならびにシンジオタクチックグラフト共重合体を開始点としたイソプレンのリビング重合によるABAブロック共重合体の合成を行ない、新規エラストマーとしての可能性を明らかにした。

論文審査の結果の要旨

末端に重合性官能基を有する高分子であるマクロモノマーの重合は、高分子の構造制御の観点から関心がもたれる。また、オレフィンの重合では可溶性遷移金属触媒の選択によりポリオレフィンの高次構造に強く影響する高度な立体規制が可能である。本論文では、このような特徴のある重合触媒を用いるマクロモノマーの重合ならびに共重合により、特徴ある側鎖をもつ新規な構造を有する高分子の合成と特性解析についての以下に示す研究成果が8章にまとめられている。

スチレン型重合性基をもつポリイソプレンマクロモノマーをリビングアニオン重合法で合成し、トリクロロ (η -シクロペンタジエニル) チタニウム (III) -メチルアルミノキサン (CpTiCl_3 -MAO) 触媒を用いてスチレンとの共重合を行い、高シンジオタクチック立体規則性のポリスチレン主鎖に一定鎖長のポリイソプレン側鎖をもつグラフト共重合体を得ている。その際、グラフト鎖数はマクロモノマーとスチレンの仕込み組成比により制御可能であることが示されている (1章と2章)。また、 CpTiCl_3 -MAO触媒によるスチレン型重合性基をもつポリスチレンマクロモノマーとスチレンとの共重合により、高シンジオタクチック立体規則性のポリスチレン主鎖にポリスチレン側鎖をもつグラフト共重合体を合成している。この場合、化学組成は同じで立体規則性が異なるグラフト鎖と主鎖に相溶性があるため、ポリマーの結晶性が効果的に低下することを示差走査熱量測定で明らかにしている (3章と4章)。ビス (アセチルアセトナト) ニッケル (II) -MAO触媒によるポリスチレンマクロモノマーとスチレンの共重合では、高イソタクチック立体規則性のポリスチレン主鎖にポリスチレン側鎖をもつグラフト共重合体の生成を見出している (5章)。一方、 CpTiCl_3 -MAO触媒によるポリスチレンマクロモノマーの単独重合では、高シンジオタクチックで主鎖の繰り返し単位が必ず一本の分岐鎖をもつくし状多分岐ポリマーを得ている (6章)。X線構造解析の結果、シンジオタクチックグラフト共重合体ではグラフト鎖の種類および含量による結晶構造への著しい影響が認められている (7章)。また、ポリイソプレンマクロモノマーとエチレンおよびプロピレンとの三元共重合ならびにシンジオタクチックグラフト共重合体を開始点とするイソプレンのリビング重合で、新規エラストマーとなる可能性のあるABAブロック共重合体を得ている (8章)。

これらの研究成果は、遷移金属触媒とマクロモノマーの特徴を巧みに組み合わせたものであり、応用化学のなかでも高分子化学に寄与するところが大きい。したがって、本論文の著者は博士 (工学) の学位を受ける資格を有するものと認める。